

Beschreibung

Schutzschicht für eine aluminiumhaltige Legierung für den Einsatz bei hohen Temperaturen, sowie Verfahren zur Herstellung einer solchen Schutzschicht

Die Erfindung betrifft eine Schutzschicht für eine aluminiumhaltige Legierung für den Einsatz bei hohen Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen bis zu 1400 °C. Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung solchen Schutzschichten auf aluminiumhaltigen Legierungen.

5

Stand der Technik

Legierungen auf der Basis von Fe-Al, Ni-Al, Ni-Cr-Al oder Fe-Cr-Al zeichnen sich durch eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit bis zu sehr hohen Einsatztemperaturen (= 10 1400 °C) aus. Die Beständigkeit beruht auf der Bildung einer dichten und langsam wachsenden Aluminiumoxidschicht, die sich bei Hochtemperatureinsatz auf den Werkstoffoberflächen (Legierungen) bildet. Diese schützende Deckschicht, die auf einer selektiven Oxidation des Legierungselementes Aluminium beruht, tritt nur dann auf, wenn der Aluminiumgehalt in der Legierung ausreichend hoch ist, z. B. mindestens etwa 8 15 Gew.-% in Fe-Al- oder Ni-Al-Legierungen und mindestens etwa 3 Gew.-% in Fe-Cr-Al- oder Ni-Cr-Al-Legierungen.

15

20

25

Durch die Bildung der Deckschicht auf Aluminiumoxidbasis wird regelmäßig das in der Legierung vorhandene Legierungselement Aluminium verbraucht. Der Verbrauch pro Zeiteinheit ist in der Regel proportional zur Oxidwachstumsrate und nimmt daher mit steigender Temperatur zu, da die Oxidwachstumsrate (k in cm^2 pro Sekunde) mit steigender Temperatur zunimmt. Das insgesamt in einer aluminiumhaltigen Legierung vorhandene Aluminiumreservoir nimmt proportional zur Wandstärke eines entsprechenden Bauteils zu. Bei einer Schicht

oder Folie als Bauteil entspricht die Stärke typischerweise der Schichtdicke, bei einem Draht als Bauteil beispielsweise dem Durchmesser.

5 Wird durch einen Langzeiteinsatz eines Bauteils aus einer aluminiumhaltigen Legierung durch die Bildung der Aluminium-oxidschicht auf der Oberfläche der Aluminiumgehalt der Legierung so weit reduziert, dass eine kritische Aluminiumkonzentration unterschritten wird, so kann sich keine weitere schützende Aluminiumoxidschicht mehr ausbilden. Dies führt 10 zu einer sehr schnellen "Breakaway Oxidation". Dieser Zeitpunkt entspricht dem so genannten Lebensdauerende der Komponente (Bauteil).

15 Damit ergibt sich aus den vorgenannten Überlegungen, dass die Lebensdauer eines Bauteils einerseits mit zunehmender Oxidwachstumsrate und andererseits mit abnehmender Wandstärke abnimmt.

20 Aus der Literatur sind einige Beispiele für typische Zeiten (t_B) bis zum Lebensdauerende von Komponenten aus FeCrAl-Legierungen (kommerzielle Bezeichnungen z. B. KANHAL AF oder ALUCHROM YHF) als Funktion von Temperatur und Wandstärke bekannt. Beispielsweise

25 - für 1 mm Wandstärke bei 1200°C, etwa 10000 h,
- für 0,05 mm Wandstärke bei 1100°C etwa 700 h.
- für 0,05 mm Wandstärke bei 1200°C etwa 80 h,

30 Aus theoretischen Überlegungen lässt sich ableiten, dass die Lebensdauer bei einer Temperaturerhöhung von 100 °C etwa um den Faktor 10 abnimmt. Die Temperaturabhängigkeit von t_B ergibt sich dabei aus der bekannten Temperaturabhängigkeit der Oxidwachstumsrate k . Diese ist wie folgt definiert:

$$k = k_0 e^{-Q/RT}$$

mit Q = Aktivierungsenergie für Diffusionsvorgänge in der Schicht, T = Temperatur und R = allgemeine Gaskonstante.

5 Die Abhängigkeit der Zeit bis zum Lebensdauerende (t_B) von der Komponentenwandstärke (d) ergibt sich für die meisten Anwendungsfälle näherungsweise wie folgt:

$$t_B \text{ proportional zu } d^3$$

10 Hierdurch wird die starke Reduzierung der Zeit bis zum Le-
bensdauerende bei Verringerung Komponentenwandstärke deut-
lich. Für sehr dünnwandige Komponenten aus oben genannten
Legierungen wie sie z. B. in Trägermaterialien von PKW-
Katalysatoren (Foliendicken 0,02 bis 0,1 mm), in faserba-
sierten Gasbrennern oder Filtern (Faserdurchmesser 0,015 bis
15 0,1 mm) vorliegen, sind daher die in der Praxis geforderten
Betriebszeiten von einigen Tausend Stunden nur dann erreich-
bar, wenn die Betriebstemperaturen relativ niedrig gehalten
werden, z. B. um 900 °C.

20 In diesem Temperaturbereich, insbesondere zwischen 800 und
950 °C, zeigt die Wachstumsrate (k) der Oxidschicht jedoch
nachteilig eine deutliche Abweichung von der oben genannten
Temperaturabhängigkeit. Diese Abweichung tritt insbesondere
in dem Anfangsstadium (z. B. etwa bis zu 100 h) der Oxidati-
25 onsbeanspruchung auf. Der Grund für diese Abweichung liegt
in der Tatsache, dass bei Temperaturen um 800 °C nicht das
bei hohen Temperaturen (bei und oberhalb 1000 °C) gebildete
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hexagonale Struktur; Korund-Gitter) auftritt, son-
dern vielmehr metastabile Al_2O_3 -Modifikationen, insbesondere
30 θ - oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Diese letztgenannten Oxidmodifikationen
zeichnen sich durch wesentlich höhere Wachstumsraten aus als
das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sie treten generell nur in den Anfangsstadien
der Oxidation auf. Nach langen Zeiten tritt ein Übergang in
stabiles $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit der entsprechenden niedrigen Wachstums-
35 rate auf.

Die Lebensdauer einer Komponente bei 900 °C lässt sich somit in der Regel nicht aus den bei höheren Temperaturen bekannten Oxidwachstumsraten extrapolieren. Für dickwandige Komponenten mit beispielsweise 1 bis 2 mm Wandstärke ist dies in der Regel nicht problematisch, da das Aluminiumreservoir in der Legierung so hoch ist, dass die anfängliche hohe Wachstumsrate bei Temperaturen um 900 °C, bedingt durch die metastabilen Oxidmodifikationen, keine signifikante Reduzierung des gesamten Aluminiumreservoirs bewirkt.

Bei sehr dünnen Komponenten, wie beispielsweise 0,003 bis 0,1 mm dünnen Folien, kann jedoch durch die anfänglich hohe Wachstumsrate der Oxidschicht, das vorhandene, sehr geringe Aluminiumreservoir nachteilig bereits in wenigen Stunden erschöpft werden. Dies führt regelmäßig zu einer völligen Zerstörung der Komponente. Die tatsächliche Lebensdauer ist somit um Größenordnungen kleiner als man auf Grund der Extrapolation der Wachstumsraten der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten bei hohen Temperaturen (1000 bis 1200 °C) erwarten würde. Die vorgenannten Legierungen sind daher für den Einsatz in den genannten dünnwandigen Komponenten beispielsweise PKW-Katalysatoren, Gasbrennern oder Filtersystemen nicht geeignet.

25

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei welchem aluminiumhaltige Legierungen bei einem Temperatureinsatz von mehr als 800 °C, insbesondere im Anfangsstadium der Oxidation, eine überwiegend aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufgebaute oxidische Deckschicht ausbilden, und so ein deutlich verbessertes Langzeitverhalten aufweisen.

35 Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren

zur Behandlung von aluminiumhaltigen Legierungen für den Hochtemperaturereinsatz gemäß Hauptanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens finden sich in den darauf rückbezogenen Ansprüchen wieder.

5

Gegenstand der Erfindung

Es wurde im Rahmen der Erfindung gefunden, dass eine Oberflächenbehandlung von Aluminium aufweisenden Legierungen auf der Basis Fe-Al-, Ni-Al, Ni-Cr-Al und Fe-Cr-Al bei Einsatz dieser Legierungen bei Temperaturen, bei denen metastabile Al_2O_3 -Modifikationen auftreten, eine verbesserte Langzeitstabilität bewirkt. Diese Oberflächenbehandlung bewirkt vorteilhaft, dass die Bildung der metastabilen Al-Oxide bei einem nachfolgendem Betriebseinsatz bei höheren Temperaturen um 900 °C, insbesondere im Temperaturbereich von 800 bis 15 950 °C, regelmäßig unterdrückt wird.

Die erfindungsgemäße Behandlung beruht auf der Tatsache, dass die Anwesenheit anderer, d. h. nicht aluminiumhaltiger Oxide auf der Oberfläche einer aluminiumhaltigen Legierung, bzw. eines entsprechenden Bauteils, die Bildung des vorteilhaften $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei Betriebstemperaturen oberhalb von 800 °C fördert. Auf diese Weise wird die nachteilige Bildung metastabiler Al_2O_3 -Modifikationen, wie beispielsweise der θ - oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unterdrückt. Dabei wirken die nicht aluminiumhaltigen Oxide auf der Oberfläche der Legierung wie Keimbildner, die bei Temperaturen oberhalb von 800 °C insbesondere die Ausbildung der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Modifikation fördern. Dieser Effekt tritt vorteilhaft direkt schon zu Beginn der Oxidation der Legierung bei Betriebstemperaturen ein, so dass die schädliche Bildung metastabiler Aluminiumoxide regelmäßig von Anfang an unterbunden wird.

5 Geeignete Beispiele für solche auf der Oberfläche vorteilhaft wirkenden Oxide sind insbesondere Ni-Oxide, Fe-Oxide, Cr-Oxide und Ti-Oxide. Die Oxide können auf den Oberflächen der Komponenten aus den genannten metallischen, aluminiumhaltigen Legierungen durch verschiedene Verfahren aufgebracht oder auch erzeugt werden.

Dazu zählt insbesondere

- das direkte Aufbringen dieser vorgenannten Oxide auf die Legierungsoberfläche beispielsweise durch Aufdampfen oder durch eine Kathodenzerstäubung.
- das direkte Aufbringen einer metallischen Schicht aus Ti, Cr, Ni oder Fe auf die Oberfläche der Legierung mittels aus dem Stand der Technik bekannter Beschichtungsverfahren. Bei einem Hochtemperatureinsatz von mehr als 800 °C wandeln sich die genannten Metalle im sauerstoffhaltiger Atmosphäre in die gewünschten Oxide um.
- die Behandlung der Legierung in einer chlorid- oder/und fluoridhaltigen Lösung oder in einer Gasatmosphäre in der sich eine derartige Lösung befindet. Dabei entsteht an der Oberfläche der Legierung in Abhängigkeit von der Legierungsbasis beispielsweise ein Fe-, Ni- oder Cr-haltiges Oxid oder Hydroxid. Bei Hochtemperatureinsatz wandeln sich die Hydroxide in die entsprechenden Oxid um.
- eine Temperaturbehandlung der Legierung, bei der zunächst eine Temperatur unterhalb von 800 °C eingestellt wird, bei der bevorzugt die weiteren Legierungselemente (außer Aluminium) eine Oxidschicht auf der Oberfläche ausbilden.

30 All diesen Verfahren ist gemeinsam, dass zunächst eine Oxidschicht auf der Oberfläche der Legierung ausgebildet wird, die überwiegend nicht aus einem Aluminiumoxid besteht. Dabei kann es für die gewünschte Wirkung der vorteilhaften Ausbildung einer α -Al₂O₃ Schicht, bzw. der Unterdrückung von metastabilen Aluminiumoxidschichten, schon ausreichen, wenn die

BEST AVAILABLE COPY

Oberflächenschicht weitere, nicht aluminiumhaltige Oxide mit einem Gehalt von wenigstens 20 %, und insbesondere von mehr als 50 % aufweist.

5 Unter der Oberflächenschicht der Legierung ist dabei ein oberflächennaher Bereich bis zu 1000 nm Dicke zu verstehen. Es hat sich im Rahmen der Erfindung herausgestellt, dass die Wirkungsweise der nicht aluminiumhaltigen Oxide auf der Oberfläche der Legierung auch schon bei Schichtdicken von 10 nur wenigen nm auftritt.

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand einer 15 Figur und mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne daß der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

Eine schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des 20 Oxidwachstums auf Legierungen vom Typ Fe-Al, Fe-Cr-Al, Ni-Al oder Ni-Cr-Al ist in der Figur zu sehen.

Die gestrichelten Linien zeigen die Schichtdicke einer auf 25 der Oberfläche einer entsprechenden Legierung ausgebildeten Oxidschicht bei der ausschließlichen Bildung von α -Al₂O₃ bei den entsprechenden Temperaturen gegen die Zeit (beides in willkürlichen Einheiten). Nach einem zunächst etwas steiler verlaufenden Anfangsverlauf der Wachstumsrate bleibt die Wachstumsrate danach nahezu konstant, was zu einer nahezu 30 linearen Erhöhung der Schichtdicke für längere Zeiten führt. Insgesamt ist die ausgebildete Schichtdicke umso höher, je höher die entsprechende Betriebstemperatur ist.

Für eine Temperatur von 900 °C ist, durch eine durchgehende 35 Linie gekennzeichnet, zusätzlich die Schichtdicke bei einer

anfänglichen Bildung von metastabilen Aluminiumoxiden und nachfolgender Bildung von α -Al₂O₃ eingetragen. Der Vergleich macht die deutlich höhere Wachstumsrate der metastabilen Aluminiumoxide gerade im Anfangsstadium deutlich. Im weiteren Verlauf bleibt dann auch hier die Wachstumsrate nahezu konstant, so dass sich mit der Zeit ebenfalls eine nahezu linear ansteigende Schichtdicke ausbildet.

Als Behandlungsmethoden zur Erzielung der vorteilhaften nicht aluminumhaltigen Oxide auf der Oberfläche von aluminiumhaltigen Legierungen haben sich insbesondere die nachfolgend aufgeführten Verfahren bewährt:

1. Auf die Oberfläche eines Bauteils aus einer aluminiumhaltigen Legierung wird ein Ni-Oxid, Fe-Oxid, Cr-Oxid oder auch Ti-Oxid mit einer bevorzugten Dicke von 5 bis 1000 nm durch Aufdampfen aufgebracht. Die genannte Beschichtungsmethode entspricht dabei dem Stand der Technik.
2. Auf die Oberfläche eines Bauteils aus einer aluminiumhaltigen Legierung wird zunächst eine metallische Schicht aus Fe, Ni, Cr oder Ti mittels üblicher Beschichtungsverfahren bis zu einer Dicke von 5 bis 1000 nm aufgebracht. Als geeignete Verfahren zum Aufbringen sind dabei insbesondere Aufdampfen, Kathodenzerstäubung, galvanische Beschichtung zu nennen. Bei Betriebseinsatz, d. h. bei Temperaturen oberhalb von 800 °C wandelten sich die genannten Metalle in sauerstoffhaltiger Atmosphäre in die entsprechenden Oxide um.
3. Ein Bauteil aus einer aluminiumhaltigen Legierung wird in einer chlorid- oder/und fluoridhaltigen Lösung oder in einer Gasatmosphäre in der sich eine derartige Lösung befindet behandelt. Eine geeignete Lösung ist beispielsweise eine 10 %-ige NaCl-Lösung in Wasser. Diese Behandlung findet bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur, ca.

80 °C, statt. Während dieser Behandlung, die in einem Zeitraum von wenigen Minuten bis zu zwei Stunden durchgeführt wird, entsteht an der Oberfläche des Bauteils, je nach Legierungsbasis ein Fe- oder Ni-haltiges Oxid und/oder Hydroxid. Bei einem sich anschließenden Hochtemperatureinsatz wandelt sich das ggf. vorhandene Hydroxid in das gewünschte Fe-Oxid (Fe_2O_3) bzw. Ni-Oxid (NiO) um.

4. Ein Bauteil wird zunächst einer Temperatur von 750 °C für einen Zeitraum von einigen Minuten bis zu fünf Stunden ausgesetzt. Dabei bildete sich auf der Oberfläche bevorzugt je nach Legierungsbasis ein Fe- oder Ni-haltiges Oxid aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht für einer aluminiumhaltigen Legierung des Typs Fe-Al, Fe-Cr-Al, Ni-Al oder Ni-Cr-Al, mit den Schritten
 - auf der Oberfläche der Legierung wird eine Oxidschicht ausgebildet, die nicht aluminiumhaltigen Oxide aufweist,
 - bei Erwärmung der Legierung auf Temperaturen oberhalb von 800 °C unterdrücken die nicht aluminiumhaltigen Oxide auf der Oberfläche der Legierung die Ausbildung von metastabilen Aluminiumoxiden, so dass überwiegend nur α -Al₂O₃-Oxide gebildet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei der ein nicht aluminiumhaltige Oxidschicht in einer maximalen Dicke von 5000 nm, insbesondere von nur 1000 nm und besonders vorteilhaft von nur 100 nm ausgebildet wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem zur Ausbildung der nicht aluminiumhaltigen Oxidschicht wenigstens eins der Oxide aus der Gruppe (Ni-Oxid, Fe-Oxid, Cr-Oxid oder Ti-Oxid) auf die aluminiumhaltige Legierung aufgebracht wird.
4. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 3, bei dem das Aufbringen durch Aufdampfen oder Kathodenzerstäubung realisiert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem zur Ausbildung der nicht aluminiumhaltigen Oxidschicht wenigstens ein Metall aus der Gruppe (Ni, Fe, Cr oder Ti) auf die aluminiumhaltige Legierung aufgebracht wird, und sich daraus in sauerstoffhaltiger Atmosphäre eine dem Metall entsprechende Oxidschicht ausbildet.

6. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 5, bei dem das Aufbringen durch Aufdampfen, Kathodenzerstäubung oder eine galvanische Abscheidung realisiert wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem zur Ausbildung der nicht aluminiumhaltigen Oxidschicht die aluminiumhaltige Legierung in ein chlorid- und/oder fluorithaltiges Medium eingebracht, wobei sich an der Oberfläche der aluminiumhaltigen Legierung aus einem Legierungsmetall, welches nicht Aluminium ist, eine entsprechende Oxid- bzw. Hydroxidschicht ausbildet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Einbringen der aluminiumhaltigen Legierung in das Medium für einen Zeitraum von einer Minute bis zu fünf Stunden erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Einbringen der aluminiumhaltigen Komponente in das Medium bei Temperaturen zwischen 30 und 100 °C erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem zur Ausbildung der nicht aluminiumhaltigen Oxidschicht die aluminiumhaltige Legierung auf eine Temperatur unterhalb von 800 °C, insbesondere auf eine Temperatur im Bereich von 500 bis 800 °C erhitzt wird, wobei sich an der Oberfläche der aluminiumhaltigen Legierung aus einem Legierungsmetall, welches nicht Aluminium ist, eine entsprechende Oxidschicht ausbildet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)